

PAT-NO: JP361276996A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61276996 A  
TITLE: SURFACE TREATMENT OF TITANIUM OR ALLOY THEREOF

PUBN-DATE: December 6, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAYAMA, TSURUO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
PENTEL KK N/A	

APPL-NO: JP60118349  
APPL-DATE: May 31, 1985

INT-CL (IPC): C25D011/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a crystalline oxide film exhibiting excellent properties and having a large film thickness by generating a spark discharge on an anode side in an electrolytic bath contg. at least carbonate and halide thereby anodizing Ti or the alloy thereof.

CONSTITUTION: The surface of the Ti or alloy thereof is treated by the anodic oxidation treatment in the electrolytic bath contg. at least the carbonate and halide. The spark discharge is generated on the anode side thereof in the anodic oxidation treatment stage.  $\geq 1$  kinds among  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3$  are preferably used at about  $0.1\text{--}3.0\text{mol/l}$  as the above-mentioned carbonate. 1 kinds among  $\text{HF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaCl}$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  are adequately used at about  $0.01\text{--}1\text{mol/l}$  as the above-mentioned halide. Water is mainly used as a solvent together with the carbonate. The anodic oxide film having the excellent chemical, physical and mechanical characteristics and the high crystallinity is thickly formed on the surface of the Ti or the alloy thereof by the above-mentioned method.

COPYRIGHT: (C) 1986, JPO&Japio

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月6日

C 25 D 11/26

7141-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 チタニウム又はその合金の表面処理法

⑯ 特 願 昭60-118349

⑰ 出 願 昭60(1985)5月31日

⑱ 発 明 者 中 山 鶴 雄 草加市吉町4-1-8 ベンテる株式会社草加工場内

⑲ 出 願 人 ベンテる株式会社 東京都中央区日本橋小網町7番2号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

チタニウム又はその合金の表面処理法

## 2. 特許請求の範囲

電解浴中でチタニウム又はその合金を陽極酸化処理してなるチタニウム又はその合金の表面処理法において、前記電解浴は少なくとも炭酸塩及びハロゲン化物を含有し、陽極酸化処理時、その陽極側に火花放電を発生せしめてチタニウム又はその合金表面に結晶性酸化皮膜を形成してなるチタニウム又はその合金の表面処理法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は各種工業用材料に用いるに好適なチタニウム又はその合金の表面処理法に関し、特に陽極酸化処理によって化学的、物理的及び機械的特性に優れた結晶性の高い酸化皮膜を得るためのチタニウム又はその合金の表面処理法に

関する。

(従来の技術とその問題点)

チタニウム又はその合金表面に形成された酸化皮膜は、それ自体が耐食性、或は誘電率が高い等の電気的特性の点で優れていることより化学装置関係、電解コンデンサー等の電子部品関係更には航空機等市広くその応用がなされている。そして、これらチタニウム又はその合金表面に酸化皮膜を形成する手段としては、従来より、硫酸、或はリン酸等の水溶液を電解浴として用い、これを陽極酸化処理してなるものが主に採用されている。

然るに、該手段によると、得られる陽極酸化皮膜は基本的に非結晶性のものであり、またこれと共にその皮膜の厚さは必然的に数 $\times 10^3 \text{ \AA}$ 程度と極めて薄いものしか形成できない為、これらに起因して、この陽極酸化皮膜は化学的、物理的及び機械的諸特性の点で仲々満足できるものではなかった。

そこで近年においては、結晶構造を有するルチル型の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )が特に優れた物性を示すことに着目し、これらより成る皮膜を厚く形成できれば上記問題点が解消されとの見地に立ち、結晶性の、しかも皮膜の厚い酸化皮膜を得べく陽極酸化処理以外にも種々の試みが図られているが、実際の処、未だ不十分なもののしか得られておらず、加えて膜の均一性等別な問題を招き、チタニウム金属に於ける酸化皮膜形成方法として改良の余地が残されていた。(問題点を解決するための手段)

本発明は以上の知見に基づきなされたもので、チタニウム又はその合金表面に結晶性であり、且つ、皮膜の厚い陽極酸化皮膜を形成すべくその際の電解浴組成並びに陽極酸化処理時の条件等について鋭意研究を重ねた結果、遂に本発明を完成するに至ったもので、即ち、本発明は電解浴中でチタニウム又はその合金を陽極酸化処理してなるチタニウム又はその合金の表面処理

- 3 -

塩化カリウム、塩化アンモニウム等の塩化物等が挙げられ、これらも同様に1種もしくは2種以上混合して使用可能であり、その使用量は浴全体に対して0.01~1モル/l位であれば良く、主に水を溶媒として前記せる炭酸塩と共に使用される。

本発明において、実際にチタニウム又はチタニウム合金表面に結晶性の陽極酸化皮膜を形成するに際しては、基材としてのチタニウム金属を前記電解浴中で陽極として通電すれば良いが、このとき、この陽極酸化処理の条件設定として、陽極側に火花放電を発生せしめることが最も重要なこととなる。即ち本発明においては、この様な火花放電付与と前述した特有の浴組成との相乗作用によって所望の酸化皮膜である結晶性のしかも皮膜を厚くすることが可能な表面平滑性に優れた多孔質の陽極酸化皮膜が得られることになる。尚、この火花放電を陽極側に発生させる為には、浴温並びに電解浴中の炭酸塩及び

- 5 -

法において、前記電解浴は少なくとも炭酸塩及びハロゲン化物を含有し、陽極酸化処理時、その陽極側に火花放電を発生せしめてチタニウム又はその合金表面に結晶性酸化皮膜を形成してなるチタニウム又はその合金の表面処理法を要旨とするものである。

本発明において用いられる電解浴は、上記した如く少なくとも炭酸塩とハロゲン化物を含有していることが必須であって、炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸セシウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上混合して使用可能であり、その使用量は浴全体に対して0.1~3.0モル/l位に設定することが好ましい。また、前記ハロゲン化物としては、フッ化水素酸、フッ化ナトリウム、フッ化アンモニウム、フッ化カリウム等のフッ化物、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化カリウム等のヨウ化物、塩化ナトリウム、

- 4 -

ハロゲン化物濃度、更には電圧、電流密度等を適宜設定することにより行なえばよい。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明する。

試料としては、チタニウムの圧延板(純度99.8%)をトリクレンにて脱脂後、アルカリによる脱脂及び電解脱脂を行なってその表面を洗浄処理したものを使用した。

#### 実施例 1

炭酸ナトリウム250g/l及びフッ化ナトリウム1.5g/lを含有する20℃の水溶液に、5cm×5cm×0.2mmの試料を浸漬し、2A/dm<sup>2</sup>なる電流密度条件にて直流電圧を印加し続けて試料表面に火花放電を発生させ10分間処理を行ない、ルチル型結晶性の厚さ20μmの白色の多孔質陽極酸化皮膜を得た。

#### 実施例 2

炭酸アンモニウム100g/l及びフッ化ナ

- 6 -

トリウム10g/lを含有する20℃の水溶液に5cm×5cm×0.2mmの試料を浸漬し、5A/dm<sup>2</sup>なる電流密度条件にて直流電圧を印加し続けて試料表面に火花放電を発生させ10分間処理を行ない、ルチル型結晶性の厚さ15μmのグレー系白色の多孔質陽極酸化皮膜を得た。

#### 実施例3

炭酸カリウム50g/l及びヨウ化ナトリウム10g/lを含有する20℃の水溶液に5cm×5cm×0.2mmの試料を浸漬し、5A/dm<sup>2</sup>なる電流密度条件にて直流電圧を印加し続けて試料表面に火花放電を発生させ10分間処理を行ない、ルチル型結晶性の厚さ10μmのグレー系白色の多孔質陽極酸化皮膜を得た。

#### 比較例

リン酸1重量%及びデキストリン1重量%を含有する20℃の水溶液に5cm×5cm×0.2mmの試料を浸漬し、電圧50V30分間の条件で陽極酸化処理を施し、草色の干渉色を呈する陽

極酸化皮膜を得た。

(発明の効果)

以上実施例1～3及び比較例で得られた酸化皮膜を有する試料について、下記の試験を行ない、その結果を下表に示す。

	※1 塗膜密着性試験	※2 耐摩耗性試験
実施例1	100/100	300秒
" 2	"	200秒
" 3	"	150秒
比較例	80/100	10秒以下

※1 塗膜密着性試験 …… 試料表面にアクリル系樹脂コーティングにより厚さ10μmの皮膜を180℃、20分間の条件で形成し、該皮膜にカッターで1mm間隔毎のマスを100個設けて、これを粘着性テープで剝離した際の残りの個数を調べた。

※2 耐摩耗性試験 …… カーボランダム42

- 7 -

- 8 -

メッシュ450μを高さ300mmより試料上に落下させて累地が露出するまでの時間を測定した。

以上の説明からも判る様に、本発明によって得られるチタニウム又はチタニウム合金表面に於ける酸化皮膜は、上記試験以外にも強酸、強アルカリに対して非常に良好な安定性を示すなど、所期の目的が十分に達成できるもので、各種工業用材料において幅広い用途展開が可能なるものとなる。

特許出願人 ベンテる株式会社

手続補正書 (自発)

昭和61年 6月16日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

適

#### 1. 事件の表示

昭和60年特許願第118349号

#### 2. 発明の名称

チタニウム又はその合金の表面処理法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

チタニウムニ関する特許

〒103 住 所 東京都中央区日本橋小網町7番2号

(551) 名称 ベンテる株式会社

代表取締役 堀江利幸

#### 4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

#### 5. 補正の内容

- 9 -

-647-

- (1) 明細書第7頁第5行目の「ルチル型結晶性の厚さ15  $\mu\text{m}$ 」及び第13行目の「ルチル型結晶性の厚さ10  $\mu\text{m}$ 」を共に「ルチル及びアナタース型結晶体の厚さ15  $\mu\text{m}$ 」と補正する。

以上